PARIJS

ORSAY
N° d'ordre
1054

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA CONDUCTIVITE de ZrO_2 et de HfO_2 A HAUTE TEMPERATURE (1300°C - 1600°C)

ARTICLE PRINCIPAL

recouvrant en partie la thèse de Doctorat ès-sciences physiques

enregistrée au C.N.R.S. sous le Numéro A.O. 8875

GUILLOT André

soutenue le 25 janvier 1973 à l'UNIVERSITE DE PARIS-SUD
Centre d'ORSAY

devant le Jury :

MM. M. DODE
R. COLLONGUES
C. DEPORTES
A.M. ANTHONY

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY 15, 89–95 (1975)

Interprétation de la Conductivité Electrique de ZrO_2 et de HfO_2 à Haute Température (1300°C–1600°C)*

A. GUILLOT† ET A. M. ANTHONY

Centre de recherches sur la physique des hautes températures C.N.R.S. 45045 Orléans-Cedex, France

Received December 10, 1974

La mesure du nombre de transport ionique dans HfO_2 et ZrO_2 a été réalisée entre 1300°C et 1600°C sous des pressions partielles d'oxygène variant de 1 atm à 10^{-10} atm. La contribution des porteurs ioniques et électroniques dans la conductivité totale du matériau est discutée; pour HfO_2, le désordre de Schottky rend compte des résultats; pour ZrO_2 le rôle des impuretés apparait important.

Ionic transport numbers have been measured for HfO_2 and ZrO_2 between 1300 and 1600°C under partial oxygen pressures varying from 1 atm to 10^{-10} atm. The ionic and electronic contributions to the total conductivity are discussed. For HfO_2, Schottky disorder agrees with the results, while, in ZrO_2, impurities seem to play an important role.

Introduction

S'il existe de nombreuses études de la conductivité électrique des oxydes, relativement peu concernent HfO_2 et ZrO_2 à haute température. Les lois de variation isotherme de la conductivité électrique avec la pression partielle d'oxygène Po_2, sont en général, complexes et il n'est pas possible, dans la plupart des cas, à partir des mesures de conductivité seules, d'émettre des hypothèses sur le type de désordre existant dans l'oxyde; cela est du au fait que l'expression de la conductivité électrique comprend quatre termes, quel que soit le type de désordre envisagé (Schottky, Frenkel, ou Anti-Frenkel). Il y a deux termes relatifs aux défauts atomiques (lacunes ou intersticiels) et deux termes relatifs aux électrons et aux trous. Les lois de variation de chacun de ces termes avec Po_2 sont différentes et on peut simplifier le problème en séparant la conductivité totale σ_T en deux composantes: la conductivité de nature ionique σ_i, due au déplacement des défauts ponctuels ionisés sous champ électrique et la conductivité de nature électronique σ_e, due au déplacement des trous et des électrons.

On utilise dans cet article la notation de Kröger (*1*) pour désigner les différentes espèces et on adopte l'approximation de Brouwer (*2*) qui permet d'obtenir des relations simplifiées entre les logarithmes des concentrations des différentes espèces et le logarithme de la pression partielle d'oxygène.

Méthodes de Mesures

Les mesures de conductivité totale sont réalisées avec anneau de garde, les pressions partielles d'oxygène sont définies par des mélanges gazeux CO–CO_2, CO_2–H_2, oxygène–azote. Pour séparer les conductivités ionique σ_i et électronique σ_e, il faut mesurer le nombre

* Cet article recouvre une partie du travail qui a fait l'objet d'une thèse de doctorat ès-sciences physiques soutenue le 25 janvier 1973 à l'université de Paris-sud.

† Adresse actuelle: Laboratoire des composés non-stoechiomètriques, Université Paris-Sud Centre d'Orsay, 91405-Orsay, France.

Copyright © 1975 by Academic Press, Inc.
All rights of reproduction in any form reserved.
Printed in Great Britain

de transport ionique t_i qui est égal par définition à $t_i = \sigma_i/(\sigma_i + \sigma_e)$. Deux méthodes existent: la méthode de polarisation utilisée par Vest (*3*) qui ne permet pas de mesurer t_i aux Po_2 élevés et la méthode des piles de concentration à oxygène (*4*) qui est délicate à utiliser avec des mélanges gazeux à cause des problèmes d'étanchéité qu'elle pose. Ces problèmes ont pu être résolu jusqu'à 1600°C avec des mélanges gazeux donnant un Po_2 compris entre 1 atm et 10^{-10} atm.

Le dispositif expérimental est décrit dans une autre publication (*5*).

Etude de la Conductivité de HfO_2

La conductivité de HfO_2 a été peu étudiée. La seule étude complète faite par Robert (*6*) concerne un domaine restreint de température (1000–1400°C) et de Po_2 ($1–10^{-3}$ atm). Tallan (*7*) a étudié la conductivité totale et faît des études de thermogravimétrie dans un domaine étendu de température et de pression. Les deux auteurs adoptent le modèle de Schottky pour interpréter leurs résultats.

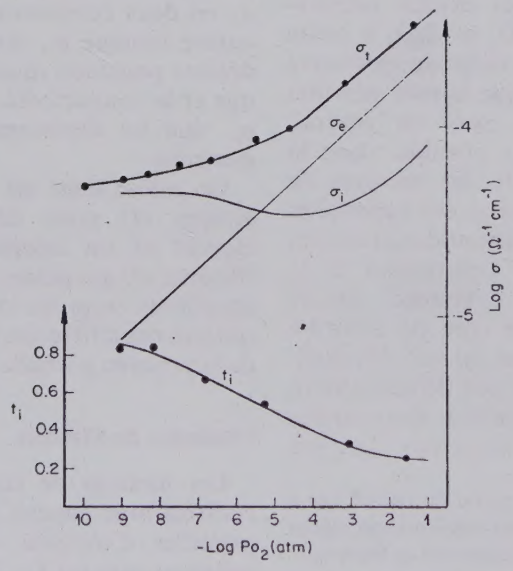

FIG. 1. Courbes expérimentales des variations du logarithme de σ_t et t_i de HfO_2 à 1400°C et les courbes de variations de log σ_e et log σ_i qui en sont déduites.

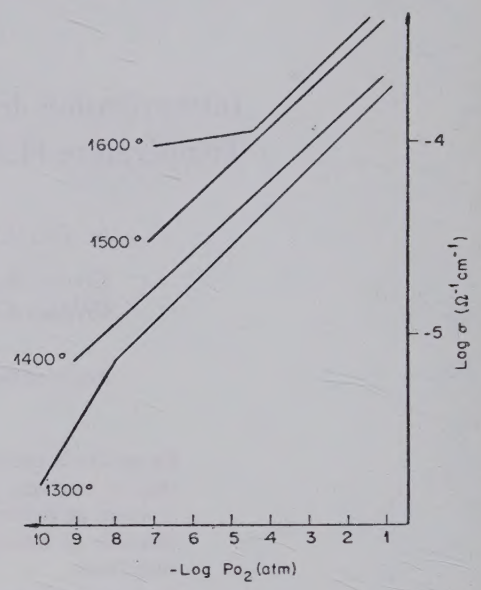

FIG. 2. Courbes de variation de log σ_e de HfO_2.

Des courbes de variations de σ_t et t_i, obtenues expérimentalement, on déduit les courbes de variations de σ_i et de σ_e comme le montre la Fig. 1 relative à la température de 1400°C.

La Fig. 2 montre que le logarithme de la conductivité électronique, σ_e, varie linéairement avec le logarithme de Po_2 dans le domaine des Po_2 élevés. Quant à la conductivité ionique, σ_i, elle décroît avec Po_2, pour rester sensiblement constante aux faibles Po_2 comme le montre la Fig. 3. Nous avons cherché, en considérant les différents modèles de désordre possibles et les expressions des conductivités qui leur sont associées, les expressions analytiques qui pouvaient rendre compte de nos résultats expérimentaux. Nous avons trouvé:

$$\sigma_e = K_2 Po_2^{+1/5}$$

$$\sigma_i = K_3 Po_2^{-1/10} + K_4 Po_2^{1/5}.$$

La Fig. 3 montre la bonne concordance entre les points calculés et la courbe expérimentale. Les expressions de σ_e et de σ_i dans le domaine des Po_2 élevés sont dans le

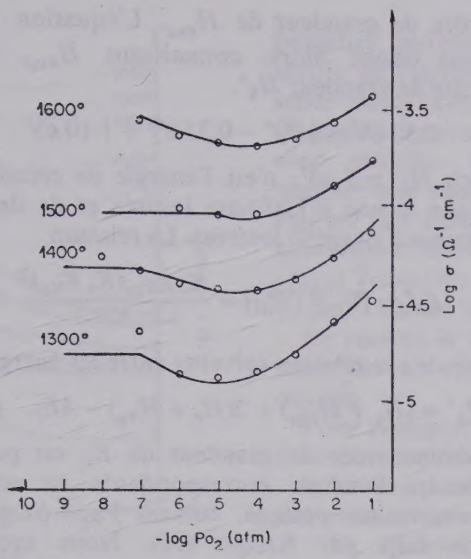

FIG. 3. Courbes de variations de log σ_i de HfO_2, les points représentantiles valeurs calculées à partir des expressions analytiques.

cas du désordre de Schottky (lacunes d'oxygène et lacunes d'Hafnium ionisées)

$$\sigma_e = K_1 Po_2^{1/5} + K_2 Po_2^{-1/5}$$
$$\sigma_i = K_3 Po_2^{-1/10} + K_4 Po_2^{1/5}$$

Nous rappelons les équations de base du désordre de Schottky et les lois d'action de masse qui leur sont associées

$$O_2 \leftrightharpoons 2O_0^x + V_{Hf}^x \qquad [V_{Hf}^x] = K_{V_{Hf}} Po_2$$
$$O_0^x \leftrightharpoons \tfrac{1}{2}O_2 + V_0^x \qquad [V_0^x] = K_{V_0} Po_2^{-1/2}$$
$$V_{Hf}^x \leftrightharpoons V_{Hf}^{4'} + 4h^{\cdot} \qquad [V_{Hf}^{4'}]p^4 = K_a[V_{Hf}^x]$$
$$V_0^x \leftrightharpoons V_0^{\cdot\cdot} + 2e' \qquad [V_0^{\cdot\cdot}]n^2 = K_b[V_0^x].$$

Il faut ajouter le relation de création d'une paire de Schottky

$$O \leftrightharpoons 2V_0^x + V_{Hf}^x \qquad K_S = [V_0^x]^2[V_{Hf}^x]$$

et la relation de création intrinsèque d'une paire électron-trou

$$O \leftrightharpoons e' + h^{\cdot} \qquad K_i = np.$$

Les différentes espèces chargées obéissent à la relation d'électroneutralité

$$n + 4[V_{Hf}^{4'}] = p + 2[V_0^{\cdot\cdot}].$$

Suivant l'approximation de Brouwer on estime que, dans un domaine de Po_2, deux espèces de signe opposé prédominent dans la relation d'électroneutralité.

Dans le domaine des Po_2 élevés, par exemple, les lacunes métalliques sont majoritaires et l'on a:

$$4[V_{Hf}^{4'}] = p.$$

On peut alors déduire des relations simples entre les concentrations des différentes espèces et Po_2

$$[V_{Hf}^{4'}] = (K_a K_{V_{Hf}})^{1/5} Po_2^{1/5} : 4^{-4/5}$$
$$[V_0^{\cdot\cdot}] = K_S''^{1/2}([V_{Hf}^{4'}]^{1/2})$$
$$= K_S''^{1/2}(K_a K_{V_{Hf}})^{-1/10} Po_2^{-1/10} : 4^{2/5}$$
$$p = 4^{1/5}(K_a K_{V_{Hf}})^{1/5} Po_2^{1/5}$$
$$n = K_i 4^{-1/5}(K_a K_{V_{Hf}})^{-1/5} Po_2^{-1/5}.$$

Comme

$$\sigma_t = 4[V_{Hf}^{4'}]\mu_{V_{Hf}} + 2[V_0^{\cdot\cdot}]\mu_{V_0^{\cdot\cdot}} + n\mu_e + p\mu_h$$

μ désignant les mobilités des porteurs

$$\sigma_e = K_1 Po_2^{-1/5} + K_2 Po_2^{1/5}$$
$$\sigma_i = K_3 Po_2^{-1/10} + K_4 Po_2^{1/5}$$

par identification on a, à une constante numérique près,

$$K_2 = (K_a K_{V_{Hf}})^{1/5} \mu_h$$
$$K_3 = K_s''^{1/2}(K_a K_{V_{Hf}})^{-1/10} \mu_{V_0}$$
$$K_4 = (K_a K_{V_{Hf}})^{1/5} \mu_{V_{Hf}}$$

Les constantes K_2, K_3, et K_4 varient exponentiellement avec la température comme le montre la Fig. 4. Les énergies d'activation liées à ces constantes nous permettent de déterminer les énergies de formation des défauts dans le réseau.

Des relations d'identification entre les constantes, on déduit les relations entre les énergies liées à ces constantes.

$$E_2 = 0.44\,\text{eV} = \tfrac{1}{5}(H_a + H_{V_{Hf}}) + H_{\mu_p} \qquad (1)$$
$$E_3 = 2.50\,\text{eV} = \tfrac{1}{2}H_S'' - \tfrac{1}{10}(H_a + H_{V_{Hf}}) + H_{\mu_{V_0}} \qquad (2)$$
$$E_4 = 2.05\,\text{eV} = \tfrac{1}{5}(H_a + H_{V_{Hf}}) + H_{\mu_{V_{Hf}}} \qquad (3)$$

avec $(H_a + H_{V_{Hf}})$ énergie de création d'une lacune d'Hafnium ionisée. Tallan (7) a estimé cette énergie à 2.50 eV à partir des mesures de thermogravimétrie. Si l'on considère que l'énergie de mobilité des trous

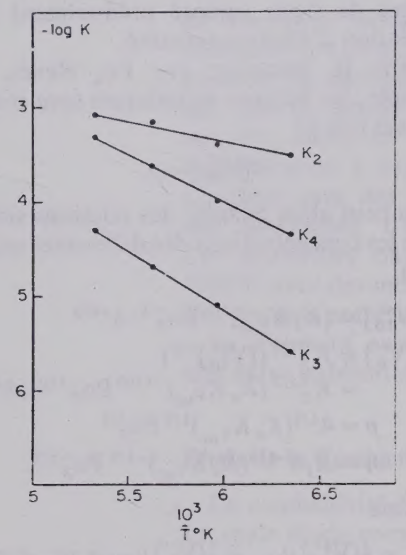

FIG. 4. Courbes de variations du logarithme de K_2, K_3, K_4 en fonction de $1/T$.

H_{μ_p} est faible, l'équation (1) montre que la valeur expérimentale 0.44 eV est proche de 0.5 eV $= \frac{1}{5}(H_a + H_{V_{Hf}})$. Nous ne possédons pas de valeurs de l'énergie de migration des lacunes d'oxygène; toutefois une des méthodes utilisées pour obtenir celle-ci, consiste à doper l'oxyde avec une impureté qui contrôle la concentration des lacunes d'oxygène, de telle sorte que l'énergie d'activation de diffusion ne comprenne que l'énergie de migration.

Kingery (*8*) a montré, sur une solution de ZrO_2 à 15% de CaO (dans laquelle une lacune d'oxygène est créée pour chaque introduction d'un atome de Calcium), que l'énergie d'activation de la conductivité électrique était égale à l'énergie d'activation de diffusion de l'oxygène. HfO_2 a un comportement très voisin de ZrO_2 et forme le même type de solutions lacunaires avec les mêmes oxydes (CaO, Y_2O_3, etc). Nous admettrons que nous pouvons prendre comme ordre de grandeur de l'énergie d'activation de migration des lacunes d'oxygène, l'énergie d'activation de la conductivité des solutions de HfO_2 stabilisé. Robert (*9*) a trouvé une énergie d'activation de conductivité de 1.1 eV pour une solution de HfO_2 à 8% de Y_2O_3. Nous adopterons cette valeur comme ordre de grandeur de $H_{\mu_{V_0}}$. L'équation (2) nous donne alors, connaissant $H_{\mu_{V_0}}$, un ordre de grandeur H_S''.

$$2.50 \text{ eV} = \tfrac{1}{2}H_S'' - 0.25 \text{ eV} + 1.10 \text{ eV}$$

d'où $H_S'' \simeq 3$ eV; c'est l'énergie de création d'une lacune d'Hafnium ionisée et de deux lacunes d'oxygène ionisées. La relation

$$K_S'' = [V_O^{\cdot\cdot}]^2 [V_{Hf}^{4'}] = \frac{K_a K_{V_{Hf}} (K_b K_{V_O})^2}{K_i^4}$$

entraîne la relation suivante entre les énergies

$$H_S'' = (H_a + H_{V_{Hf}}) + 2(H_b + H_{V_O}) - 4E_i. \quad (4)$$

Comme ordre de grandeur de E_i, on peut prendre l'énergie correspondante au seuil d'absorption optique, suivant l'approximation faite par Kröger (*10*). Nous avons mesuré ce seuil sur un monocristal de HfO_2 de 0.5 mm d'épaisseur, préparé au laboratoire par Monsieur Vutien Loc; les mesures ont été faites sur un spectrophotomètre Cary (*15*). La longueur d'onde du seuil d'absorption est de 2.250 μm ce qui correspond à une énergie de 5.5 eV. En reportant cette valeur de E_i dans l'équation (4), nous pouvons déduire un ordre de grandeur de l'énergie de création d'une lacune d'oxygène ionisée

$$(H_b + H_{V_O}) \simeq 11 \text{ eV}.$$

Pour d'autres oxydes, différents auteurs ont trouvé: 6.5 eV pour Ta_2O_5 (*11*), 7 eV pour SrO (*12*), 5.3 eV pour CeO_2 (*13*), 9 eV pour ZrO_2 (*14*), et 10.4 eV pour Y_2O_3 (*15*).

En conclusion le désordre de Schottky que nous avançons pour interpréter nos résultats, rend bien compte de ceux-ci et les énergies que nous en avons déduit sont cohérentes entre elles.

Etude de la Conductivité de ZrO_2

La Fig. 5 présente les variations isothermes du logarithme de la conductivité ionique σ_i et de la conductivité électronique σ_e. Ces courbes sont très différentes de celles obtenues avec HfO_2.

La conductivité électronique σ_e reste constante dans le domaine des Po_2 élevés et

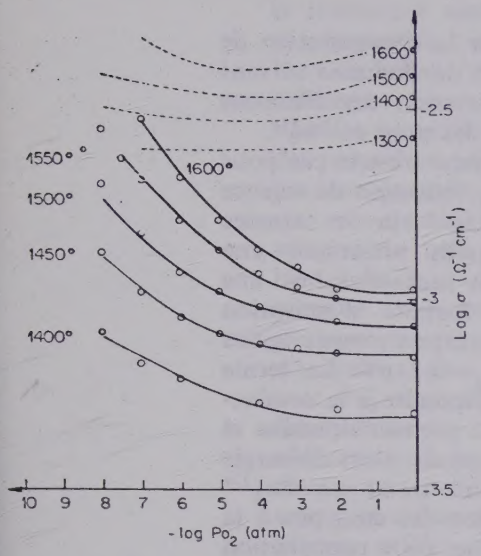

FIG. 5. Courbes de variations de log σ_i et log σ_e de rO_2, les points représentent les valeurs calculées partir des expressions analytiques de σ_i.

ugmente ensuite lorsque Po_2 diminue sans ue l'on observe de pente significative.

La conductivité ionique σ_i reste pratique-ent constante dans tout le domaine de Po_2 udié.

La seule étude complète de la conductivité e ZrO_2 à ces températures a été faite par est et Tallan (*16*) qui ont mesuré le nombre de ansport ionique par la méthode de polarisa-on. Ils trouvent une conductivité ionique nstante et n'observent pas de pente signi-cative pour la conductivité électronique aux ibles Po_2, sauf pour un échantillon réduit us vide et réoxydé ensuite, σ_e est dans ce s de la forme $\sigma_e = KPo^{-1/6}$ qui traduit la résence de lacunes d'oxygène ionisées. oup et Anthony (*14*) interprètent leurs esures de courant d'émission thermo-ectronique, à l'aide d'un modèle de désordre nti-Frenkel. Si l'on examine les différentes udes de conductivité totale de la zircone *6, 17*), on s'aperçoit que les courbes de riation isothermes sont d'allures semblables celles que nous avons trouvées et se carac-risent toutes par le fait que contrairement la plupart des oxydes, la variation de nductivité avec Po_2 est très faible. Du té des Po_2 élevés, il n'apparait pas de branches correspondant à une surstoechiométrie de l'oxyde qui se traduit par la présence majoritaire de lacunes métalliques ou d'oxygène intersticiel et de trous qui leur sont associés. La branche qui pourrait traduire une sous stoechiométrie aux faibles Po_2 est peu visible. Les mesures de thermogravimétrie effectuées à 1000°C par Kofstad (*18*) et Tripp (*19*) ne décèlent aucune variation de poids sur un large domaine de Po_2.

En résumé la Zircone a un comportement singulier par rapport à beaucoup d'autres oxydes.

Pour expliquer nos résultats nous pouvons faire deux hypothèses:

Le composé est pur, mais la mobilité des trous est très faible.

La concentration des défauts intrinsèques est si faible que des impuretés, même en très faible concentration, contrôlent la concentration des défauts et la conductivité qui en résulte.

Nous avons cherché comme pour HfO_2 à trouver une expression analytique des courbes expérimentales de conductivité électronique et ionique. En ce qui concerne σ_i, on peut considérer que celle-ci est constante. Quant à σ_e, aucune des expressions analytiques correspondant à un modèle de désordre ne peut rendre compte de nos résultats. L'expression que nous avons trouvé est de la forme $\sigma_e = \sigma_c + K_2\ Po^{-1/4}$; la Fig. 5 montre la bonne concordance entre les points calculés et la courbe déduite des mesures de t_i et de σ_t; σ_c et K_2 varient exponentiellement avec la température comme le montre la Fig. 6.

Si l'on envisage la substitution de certains zirconium par des atomes métalliques de valence inférieure, le diagramme des concentrations des différents défauts est modifié si ces impuretés sont en concentration suffisante.

La Fig. 7 montre qu'aux Po_2 élevés une partie du premier domaine est supprimée au profit d'un domaine où la concentration des trous et des électrons reste constante et est fixée par la concentration de l'impureté; la concentration des trous est relevée, celle des électrons abaissée. Lorsque Po_2 diminue on atteint un second domaine dans lequel la

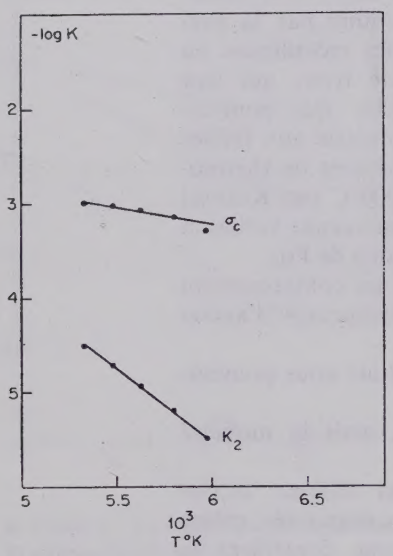

FIG. 6. Courbes de variations de σ_c et K_2 en fonction de $1/T$.

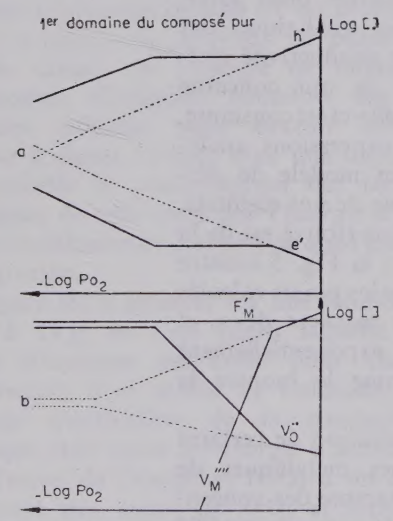

FIG. 7. (a), (b) diagrammes des concentrations des défauts electroniques et ioniques dans le cas d'un désordre de Schottky. —— courbes relatives au composé pur; ---- courbes relatives au composé contenant une impureté.

concentration des électrons varie en $Po_2^{-1/4}$ et celle des trous en $Po_2^{+1/4}$.

L'expression analytique trouvée pour σ_e pourrait correspondre à la conductivité résultant de la concentration constante des trous et des électrons dans le domaine où celles-ci sont fixées par la concentration de l'impureté et du début du domaine suivant dans lequel la concentration des électrons varie en $Po_2^{-1/4}$ et celle des trous en $Po_2^{1/4}$.

On peut penser, comme c'est le cas pour les semi conducteurs à induction de valence que les trous sont piégés sur les atomes d'impureté F_M' et qu'ils présentent une conductivité par saut qui entraîne une mobilité faible. Les énergies d'activation liées à σ_c et K_2 sont respectivement égales à $F_{\sigma_c} = 0.6$ eV et $E_{K_2} = 3.2$ eV. Le terme constant pourrait correspondre à la conductivité des trous dans le premier domaine et l'énergie d'activation serait alors l'énergie de mobilité. Le second terme en $Po_2^{-1/4}$ traduirait la contribution des électrons à la conductivité électronique, cette contribution ne devient importante que dans le domaine où la concentration des électrons croit en $Po_2^{-1/4}$, tandis que celle des trous décroit en $Po_2^{+1/4}$. Si l'on envisage que les électrons se déplacent dans la bande de conduction, leur mobilité est bien plus élevée que celle des trous et la conductivité due aux électrons devient rapidement prépondérante dans ce domaine. Nos résultats ne permettent pas de determiner le type de désordre existant dans la zircone, puisque quelque soit le type de désordre envisagé, les variations de concentration des trous et des électrons sont les mêmes que celles présentées à la Fig. 7a qui correspond au désordre de Schottky. L' hypothèse du controle de la conductivité électrique par des impuretés a été avancée par Bransky (*21*) pour expliquer ses résultats concernant ThO_2 et par Kofstad (*20*) dans un article qui passe en revue les résultats de différents auteurs, concernant ZrO_2; par un calcul approché, il estime qu'à 1000°C, la concentration des impuretés devrait être inférieure à 0.01 ppm dans la zircone, pour que celle-ci présente une conductivité intrinsèque.

L'interprétation que nous proposons pour expliquer nos résultats confirme, en la renforçant, l'hypothèse de Kofstad, elle permet d'expliquer les faibles variations de la conductivité de ZrO_2 avec Po_2, qui ont été observées par tous les auteurs, dans le domaine des Po_2 élevés. On peut penser que

le traitement sous vide élimine une partie des impuretés, c'est ce qui expliquerait que Vest et Tallan (*16*), trouvent des variations différentes suivant les méthodes de préparation des échantillons et aussi que l'on observe des propriétés différentes de la zircone à une pression partielle d'oxygène donnée, suivant que celle-ci est établie au moyen d'un mélange tampon du type CO–CO_2 ou H_2–H_2O, ou bien à l'aide d'oxygène résiduel sous faible pression. Les mesures d'émission thermoélectronique (*14*) qui traduisent des variations significatives de la concentration des électrons avec Po_2 sont effectuées sous vide, sur des échantillons de masse très faible. On a observé aussi que, lorsqu'on chauffe de la zircone sous faible Po_2, les produits trempés sont gris si l'on opère sous vide mais restent blancs, si l'on chauffe dans un mélange tampon de même Po_2.

Notre étude de la conductivité de la zircone montre aussi qu'il sera difficile d'obtenir des matériaux bons conducteurs électroniques, à base de zircone, comme on cherche à le faire pour la réalisation des électrodes de veine de conversiond'énergie par voie magnétohydrodynamique; le dopage de la zircone par des oxydes de métaux de valence inférieure à 4, en particulier, a pour effet d'augmenter la concentration des défauts ioniques, ce que montre bien la Fig. 7b, dans le cas du désordre de Schottky; l'augmentation de la concentration des trous, n'augmente pas pour autant la conductivité électronique, si comme nous avons tenté de le montrer leur mobilité est faible du fait de leur piègeage sur les atomes d'impureté.

Bibliographie

1. F. A. Kröger and H. J. Vink, *Solid State Phys.* **3**, 307–435 (1956).
2. G. Brouwer, *Philips Res. Repts.* **9**, 366 (1954).
3. R. W. Vest and N. M. Tallan, *J. Appl. Phys.* **36**, 543 (1965).
4. C. Wagner, *Z. Phys. Chem.* **209**, 298 (1958).
5. A. Guillot, P. Canale, A. M. Anthony, *Rev. Intern Hautes Temp. Refr.* **11**, 93 (1974).
6. G. Roberts, C. Deportes, and J. Besson, *J. Chem. Phys.* **64**, 1275 (1967).
7. N. M. Tallan, W. C. Tripp, and R. W. Vest, *J. Amer. Cer. Soc.* **50**, 3 (1967).
8. W. D. Kingery, M. E. Doty, J. Pappis, and D. C. Hill, *J. Amer. Cer. Soc.* **42**, 393 (1959).
9. J. Besson, C. Deportes, and G. Robert, *C.R. Acad. Sci.* **262**, 527 (1966).
10. F. A. Kröger, "The Chemistry of Imperfect Crystals," North-Holland, Amsterdam (1964).
11. P. Kofstad, *J. Electrochem. Soc.* **109**, 776 (1962).
12. W. D. Copeland and R. A. Swalin, *J. Phys. Chem. Solids* **29**, 313 (1968).
13. R. N. Blumentahl and J. E. Laubach, *in* "Anisotropy in Single Crystal Refractory Compounds" (Waldiek and Merson, Eds.), Vol. II, Plenum Press, New York (1968).
14. J. P. Loup and A. M. Anthony, *Phys. Status Solidi* **38**, 499 (1970).
15. P. Odier, J. P. Loup, and A. M. Anthony, *Rev. Intern. Hautes Temp. Refr.* **8**, 24 (1971).
16. R. W. Vest and N. M. Tallan, *J. Amer. Cer. Soc.* **48**, 472 (1965).
17. L. A. MacClaine and C. P. Coppel, *J. Electrochem. Soc.* **113**, 80 (1966).
18. P. Kofstad and D. J. Ruzicka, *J. Electrochem. Soc.* **110**, 181 (1963).
19. W. C. Tripp and N. M. Tallan, *J. Amer. Cer. Soc.* **55** (1972).
20. P. Kofstad, *Corrosion-Nace* **24**, 379 (1968).